

Equivalent to
US 4,128,709
4,211,730

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 76 18613

⑤④ Polymères et copolymères à base d'acrylates et leur utilisation comme agents retardateurs de combustion.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.²). C 08 F 20/24; C 08 K 5/10.

②② Date de dépôt 18 juin 1976, à 15 h 29 mn.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : Demandes de brevets déposées en République Fédérale d'Allemagne le 21 juin 1975, n. P. 25 27 802.8 et n. P. 25 27 803.9 et demande de brevet additionnel déposée le 1er octobre 1975, n. P. 25 43 746.1 au nom de la demanderesse.

④① Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 4 du 28-1-1977.

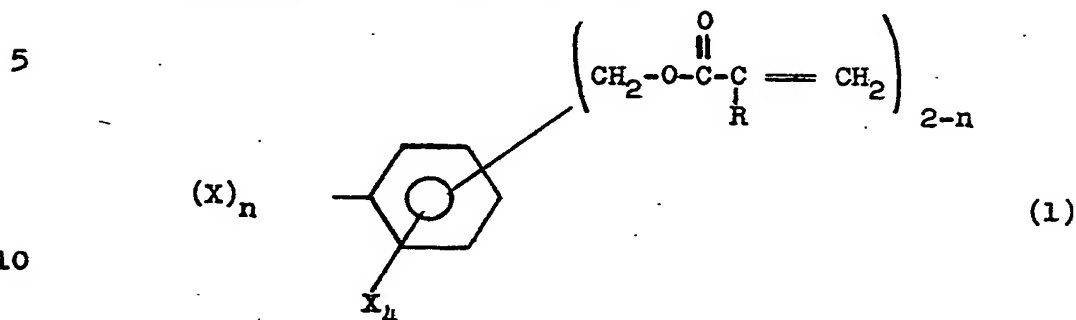
⑦① Déposant : Société dite : DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

⑦② Invention de : Norbert Vollkommer, Egon Norbert Petersen, Herbert Klinkenberg et Werner Schmidt.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

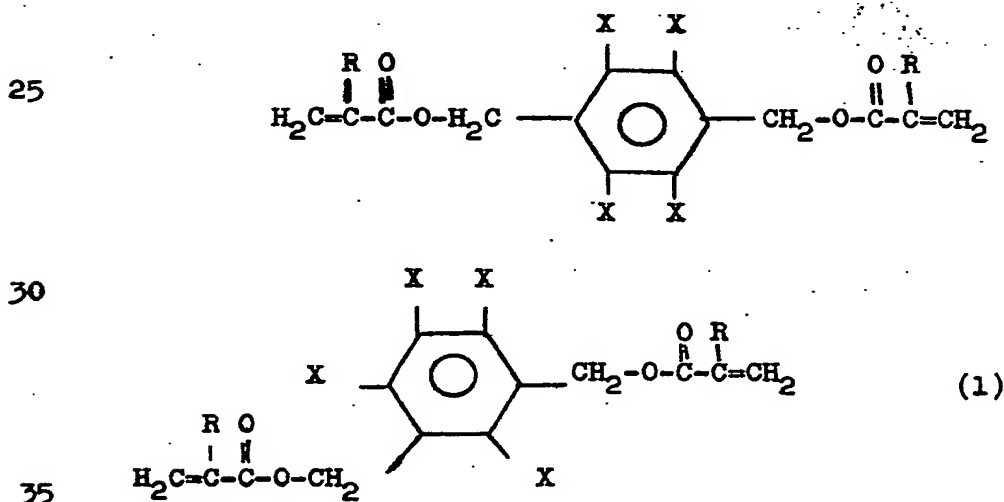
⑦④ Mandataire : Harlé et Léchopiez.

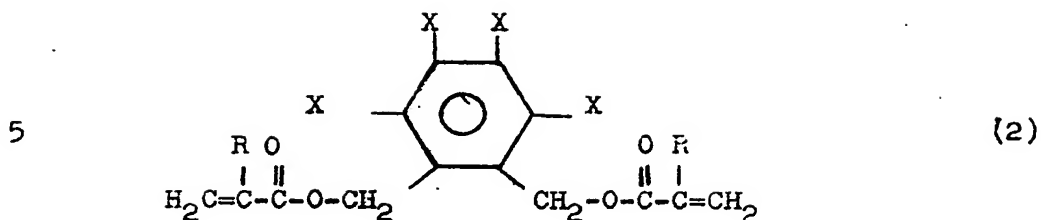
La présente invention a pour objet des polymères et des copolymères à base d'esters de pentabromobenzyle et de diesters de tétrabromoxylylène de formule (1)



dans laquelle n est 0 ou 1, X désigne de préférence Br ou éventuellement Cl, et R est l'hydrogène ou un groupe méthyle; l'invention concerne également un procédé pour l'obtention de ces polymères ou copolymères. Elle concerne également les matières à mouler contenant ces polymères ou copolymères.

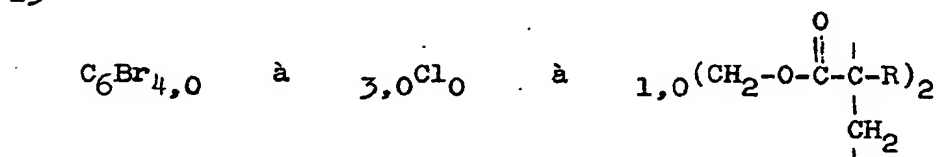
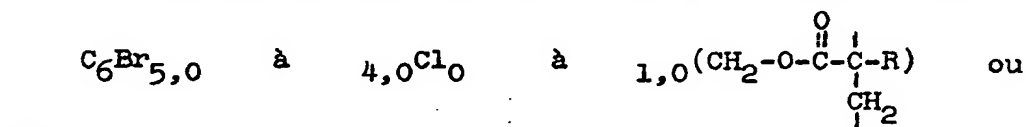
Comme monomères, on peut utiliser des diesters insaturés de formule (1) dans laquelle n est zéro, de préférence des diacrylates de tétrabromoxylylène isomères ainsi que des diméthacrylates de tétrabromoxylylène ou leurs mélanges répondant aux formules suivantes :





où R est l'hydrogène ou un groupe méthyle et X désigne le brome ou le chlore. D'autres isomères sont l'acrylate de pentabromobenzyle, l'acrylate de pentachlorobenzyle et les méthacrylates correspondants.

Les acrylates ou les méthacrylates de pentabromobenzyle et les bis-acrylates ou les bis-méthacrylates de tétrabromoxylylène utilisés en qualité de monomères sont habituellement les produits de substitution bromés purs; cependant, il est fait appel également à des monomères utilisables au cours de la préparation desquels une partie du brome lié au noyau aromatique a été remplacée par du chlore, fait dont il est tenu compte par utilisation du substituant X. La quantité de chlore ne dépasse généralement pas 1 atome de Cl par molécule des monomères de sorte que les motifs monomères préférés peuvent être représentés par :



30 Les esters insaturés de formule (1), les esters chlorés correspondants ainsi que leurs procédés de fabrication à partir de sels alcalins de l'acide acrylique ou méthacrylique et de chlorures de benzyle ou de xylylène bromés ou chlorés dans le noyau sont accessibles depuis peu (voir à cet effet les demandes de brevets DT P 24 30 629.4, P 25 08 468.8 et P 25 43 722.3).

35 L'invention a également pour objet un procédé pour l'obtention des polymères et des copolymères conformes à l'invention selon des procédés faisant appel à la polymérisation radicalaire de composés éthyliquement insaturés, caractérisé en ce que des monomères de formule (1) sont polymérisés éventuellement avec d'au-

tres monomères éthyléniquement insaturés.

Comme comonomères pour la préparation des copolymères, conviennent, avec les acrylates et les méthacrylates cités précédemment, des monomères éthyléniquement insaturés, copolymérisables
5 par voie radicalaire, en particulier le styrène, l'acrylonitrile, les esters acryliques et méthacryliques ayant de préférence 1 à 6 atomes de carbone dans le reste alcool, des acrylates et des méthacrylates de xylène non substitués ainsi que leurs produits de substitution chlorés selon la demande de brevet DT P 24-30 629-4,
10 le butadiène et l'isoprène, les acides fumarique et maléique, ou leurs anhydrides et des polyesters, éventuellement aussi le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène et d'autres.

Il est également prévu la polymérisation de plusieurs comonomères en terpolymères, telle que par exemple celle de plusieurs comonomères du groupe des acrylates et des méthacrylates,
15 de l'acrylonitrile et des acrylates et méthacrylates chlorés précités, ainsi que la copolymérisation conjointe de plusieurs comonomères sur la base d'un greffage, par exemple en de l'ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène), du MBS (méthacrylonitrile-butadiène-styrène) modifiés, également en polystyrène résistant au choc par
20 polymérisation de quantités appropriées d'acrylonitrile, de méthacrylates et/ou de styrène avec des additions de substances de formule (1) par greffage à partir de polybutadiène ou de polyisoprène et également la réticulation de résines de polyesters insaturées qui sont obtenues à partir d'un constituant de dialcool
25 comme l'éthylèneglycol ou le néopentylglycol, d'un constituant d'acide insaturé comme l'acide fumarique ou maléique, éventuellement d'un diacide supplémentaire et ensuite soumises à la copolymérisation du solvant réactif insaturé, par exemple le styrène et
30 de la résine de base insaturée avec des substances de formule (1).

On obtient des homopolymères thermoplastiques non réticulés en soumettant à la polymérisation des esters acryliques ou des esters méthacryliques de formule structurale (1) avec $n = 1$, par exemple de l'acrylate de pentabromobenzyle ou du méthacrylate de
35 pentabromobenzyle. Le mécanisme de polymérisation est radicalaire. Comme générateurs de radicaux, on peut utiliser les peroxydes ou les composés azoïques utilisés dans les procédés de polymérisation. La polymérisation s'effectue de préférence en solution et possède le caractère d'une polymérisation de précipitation, l'acrylate de
40 polypentabromobenzyle et le méthacrylate de polypentabromobenzyle

étant insolubles dans les solvants organiques usuels jusqu'à des températures avoisinant 150°C. On obtient également des copolymères thermoplastiques non réticulés en copolymérisant des esters insaturés de formule structurale (1) avec $n = 1$, par exemple de
5 l'acrylate de pentabromobenzyle ou du méthacrylate de pentabromobenzyle, avec des comonomères possédant une double liaison $C=C$ polymérisable comme le styrène, le méthacrylate de méthyle ou d'autres monomères.

En copolymérisant du styrène ou du méthacrylate de méthyle
10 le de manière classique avec des esters acryliques usuels, il se produit un effet de plastification interne; la température de transition vitreuse des copolymères, la rigidité et la stabilité dimensionnelle diminuent avec les pourcentages croissants de motifs ester acrylique.

15 Contrairement à cela, la copolymérisation du styrène ou du méthacrylate de méthyle avec les esters insaturés de formule (1) avec $n = 1$ conduit même à une augmentation de la stabilité dimensionnelle à chaud et également de la résistance chimique des copolymères alors que la température de transition vitreuse et
20 les propriétés mécaniques demeurent inchangées. C'est ainsi que la stabilité dimensionnelle à chaud selon Vicat d'un copolymère de styrène avec environ 6 % molaire de motifs structuraux d'acrylate de pentabromobenzyle et celle d'un copolymère de styrène avec environ 6 % molaire de méthacrylate de pentabromobenzyle sont respectivement
25 de 8 à 10°C et de 12 à 15°C, supérieures à la valeur correspondante d'un homopolystyrène. Cela vaut également pour les copolymères à base de méthacrylate de méthyle.

Un autre avantage des copolymères réside dans leur inflammabilité difficile ou dans leur incombustibilité.

30 Il est d'usage courant de rendre des thermoplastiques difficilement inflammables ou incombustibles en y incorporant pendant leur fabrication ou leur transformation des substances retardatrices de la combustion. En règle générale, on utilise à cet effet des substances qui ne présentent aucune analogie chimique
35 avec des polymères organiques constituant les thermoplastiques, comme par exemple des substances organiques renfermant un halogène ou également du phosphore et de l'azote, des substances minérales de bas poids moléculaire ou des mélanges de tels composés avec des oxydes métalliques dont les effets inhibiteurs se renforcent
40 mutuellement. De telles additions à des matières thermoplastiques

présentent toujours, à côté de leur effet inhibiteur, des effets secondaires indésirables du fait qu'elles modifient défavorablement les caractéristiques des matières thermoplastiques et restreignent leur possibilité d'utilisation. C'est ainsi que toutes
5 les substances inhibitrices qui sont ajoutées aux thermoplastiques sous forme pulvérulente et y demeurent à l'état pulvérulent ou qui se séparent en tant que phase propre au cours du refroidissement après la fusion et le mélange lors de la transformation, agissent nécessairement non seulement dans le sens de l'inhibition
10 de la combustion désirée mais en outre comme matières de charge qui modifient les propriétés mécaniques, exercent en règle générale un effet fragilisant et détériorent l'allongement à la rupture et la résistance au choc.

Les additifs qui fondent au cours de l'incorporation dans
15 les thermoplastiques donnent en outre lieu à des défauts aux températures de transformation; ils possèdent fréquemment, soit des tensions de vapeur élevées, soit des températures de décomposition basses.

Dans presque tous les cas, les agents retardateurs de combustion incorporés ont une tendance plus ou moins prononcée à rediffuser hors de la matière synthétique; par cette migration, non seulement l'incombustibilité des matières plastiques disparaît peu à peu, mais de telles matières ignifugées ne sont pas utilisables pour de nombreuses applications, par exemple pour la construction d'appareillages électriques.
25

L'avantage du procédé d'ignifugation selon l'invention tient au fait que l'agent retardateur de combustion, dénommé ci-après agent ignifugeant, est lié aux thermoplastiques par copolymérisation (et donc par une liaison homopolaire), ce qui rend la
30 migration impossible.

D'autre part, du fait que l'agent ignifugeant ne possède pas le caractère d'une matière de charge, il ne se produit aucune détérioration des propriétés mécaniques; on obtient au contraire des améliorations, en particulier des propriétés thermomécaniques.

35 La copolymérisation des esters insaturés de formule structurale (1) avec $n = 1$, avec le styrène ou les esters acryliques ou méthacryliques et/ou d'autres comonomères se déroule selon un mécanisme radicalaire. Des peroxydes organiques ou minéraux ainsi que ^{des} composés azoïques aliphatiques peuvent être utilisés
40 sés comme générateurs de radicaux. On utilise de préférence le

peroxyde de dibenzoyle, le peroxyde de dicumyle ou le peroxydisulfate de potassium ainsi que l'azodiisobutyronitrile. La décomposition des générateurs de radicaux peut être ainsi amorcée par la chaleur, par un rayonnement énergétique ou par une réaction
5 rédox. On fait appel aux températures de polymérisation habituelles, généralement dans le domaine de 0 à 150°C.

La copolymérisation peut être une copolymérisation en masse, en solution ou en suspension. Il est apparu de façon surprenante que, bien que les esters insaturés bromés de structure (1)
10 constituent des composés cristallisés avec des points de fusion élevés (acrylate de pentabromobenzyle, point de fusion : 106-108°C et méthacrylate de pentabromobenzyle, point de fusion : 147-149°C), une copolymérisation avec du styrène ou du méthacrylate de méthyle est également possible en émulsion. Dans ce cas, le comporte-
15 ment à la copolymérisation des paires de monomères est sensiblement le même que lors de la polymérisation en masse. En émulsion, des copolymères avec des poids moléculaires allant jusqu'à plusieurs 10^6 peuvent être obtenus avec des rendements pratiquement quantitatifs.

20 Des produits polymères réticulés infusibles sont obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'esters bis-acryliques ou bis-méthacryliques de formule (1) avec $n = 0$. Les conditions de polymérisation relatives aux catalyseurs radicalaires, à la température, etc... sont conformes à ce qui vient d'être énoncé, ces
25 conditions correspondant généralement, lors des copolymérisations avec des teneurs en les substances de formule (1) allant jusqu'à environ 20 % en poids, à celles de la polymérisation des comonomères considérés. Si l'on désire préparer par polymérisation complète des bis-acrylates ou des bis-méthacrylates de tétrabromoxylylène, il n'est pas nécessaire de séparer, du point de vue de
30 l'appareillage, la synthèse des monomères de formule structurale (1) avec $n = 0$ à partir d'acide acrylique ou méthacrylique et de dichlorure de tétrabromoxylylène, de la polymérisation radicalaire réticulante subséquente; aussi bien la réaction de condensation pour la formation d'esters que la polymérisation peuvent
35 être effectuées au cours d'une "réaction en une seule cuve" sans isolement ni purification du produit intermédiaire de formule (1). Le polymère réticulé qui précipite à l'état insoluble est essoré, lavé avec des solvants organiques, débarrassé des chlorures par lavage à l'eau et séché.
40

Aussi bien les polymères ou les copolymères thermoplastiques non réticulés des esters acryliques ou méthacryliques bromés de structure (1) avec $n = 1$ que les polymères ou les copolymères réticulés des esters bis-acryliques ou bis-méthacryliques de structure (1) avec $n = 0$ présentent, pour des composés organiques bromés, une stabilité thermique inhabituelle qui permet une transformation ou une mise en oeuvre sans problème des polymères et des copolymères selon l'invention à des températures allant jusqu'à 300°C, ou jusqu'à 200°C sans risque de décomposition ou de dégradation thermique.

Les bis-acrylates et les bis-méthacrylates de structure (1) avec $n = 0$ constituent également des composants intéressants pour des résines thermodurcissables (réticulables par voie radicalaire).

Il est ainsi possible de durcir les bis-esters après façonnage en masse ou d'y incorporer également d'autres acrylates ou bis-acrylates en tant que composants de réticulation réactifs.

Des résines de coulée à partir de bis-acrylate ou de bis-méthacrylate de tétrachloroxylylène, de styrène ainsi que de bis-acrylate ou de bis-méthacrylate de tétrabromoxylylène sont particulièrement intéressantes comme agents retardateurs de combustion. Il s'agit ici de résines de coulée qui, à l'état durci, correspondent, quant à leurs propriétés mécaniques et thermomécaniques, aux résines de polyesters insaturées douées d'une stabilité dimensionnelle à chaud. L'agent ignifugeant est réparti de façon optimale grâce à la copolymérisation réticulante des esters insaturés bromés de structure (1) avec $n = 0$ avec les autres constituants de la résine, et solidement fixé à la résine de coulée par une liaison homopolaire, ce qui assure une ingifugation optimale et empêche la migration. Les solutions de résines de polyesters dans le styrène peuvent avantageusement servir de "comonomères" pour les diesters de tétrabromoxylylène de structure (1) avec $n = 0$.

Des résines de polyesters insaturées à base d'acides dicarboxyliques insaturés ainsi qu'éventuellement d'acides dicarboxyliques saturés, comme l'acide maléique ou l'anhydride maléique et l'acide fumarique, l'anhydride phtalique, les acides iso- et téréphtaliques, et de diols, comme l'éthylèneglycol et le néopentylglycol, peuvent être dissoutes dans un monomère réactif comme le styrène en fournissant des résines de coulée. Lors du

durcissement, les doubles liaisons maléiques ou fumariques de la résine de polyester réagissent avec les doubles liaisons du styrène par copolymérisation radicalaire réticulante. En ajoutant les diesters de tétrabromoxylylène de structure (1) avec $n = 0$ aux solutions de résines de polyesters dans le styrène en tant que tiers composant, ceux-ci participent au processus de réticulation lors du durcissement, ce qui conduit à une amélioration précieuse des propriétés des produits de coulée. Par exemple, la stabilité dimensionnelle à chaud selon "Martens" d'une résine de polyester à base de 0,5 mole de néopentylglycol, de 0,5 mole d'éthylèneglycol, de 0,4 mole d'anhydride phtalique et de 0,6 mole d'acide fumarique dissoute à raison de 50 à 60 parties en poids dans 50 à 40 parties en poids de styrène et durcie, s'accroît d'environ 10 à 15°C par addition de 15 % en poids de bis-acrylate de tétrabromoxylylène à la solution de styrène et de plus de 20°C environ par addition de 20 % en poids, les résistances au choc avec et sans entaille se maintenant de façon surprenante. En même temps que la stabilité dimensionnelle à chaud, la dureté à la bille augmente également par addition de bis-acrylate.

Pour la copolymérisation réticulante avec 15 % en poids ou 20 % en poids de bis-acrylate de tétrabromoxylylène, on introduit 8,5 ou 11,3 % de bromé dans la résine de polyester insaturée durcie de sorte que, par adjonction de 5 ou de 7 % en poids de Sb_2O_3 on peut obtenir des produits coulés auto extinguides avec la caractérisation selon le test UL-Test 94/V0.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de polymères en tant qu'agents ignifugeants pour matières plastiques ou comme matières synthétiques ignifugées. Les polymères obtenus à partir des acrylates de tétrabromoxylylène, aussi bien ceux provenant des isomères individuels que des mélanges des isomères, présentent un intérêt particulier.

Les copolymères comportant des pourcentages de substances de formule (1) inférieurs à environ 40 % en poids peuvent être directement transformés en des corps moulés ignifugés, moyennant quoi les avantages spéciaux susmentionnés leur sont conférés.

Les essais n'ont pas fait défaut pour conférer l'inflammabilité à de telles matières synthétiques et on propose dans le commerce toute une série de substances pouvant être incorporées aux matières plastiques pour retarder leur inflammabilité ou ren-

dre difficilement combustibles les matières ainsi traitées. De telles substances sont par exemple des composés métalliques à base de Zn, Pb, Fe, Sb et Al, tels que les oxydes, borates, phosphates et autres sels d'acides faibles, et également des produits organiques possédant dans leurs molécules des constituants qui assurent la protection contre le feu, par exemple N, P, S, les halogènes chlore et brome ou leurs combinaisons. On utilise fréquemment des mélanges de diverses substances qui produisent un effet synergique.

10 L'effet inhibiteur de la combustion de ces substances est cependant faible de sorte qu'il est nécessaire d'en ajouter des quantités considérables à la matière synthétique pour obtenir l'effet désiré. Une addition de 12 % et plus est le plus souvent nécessaire. Etant donné que ces additifs sont en règle générale des produits qui, du point de vue chimique, sont étrangers aux matières synthétiques, comme par exemple les sels métalliques ou des composés chimiques monomoléculaires, leur addition exerce une action néfaste sur les propriétés des matières traitées. Ces additifs agissent souvent comme des matières de charge, augmentant ainsi la friabilité; ils sont fréquemment si peu compatibles avec les matières plastiques qu'ils migrent progressivement par diffusion à partir du produit fini, ce qui est décelable par un dépôt poudreux à la surface du mélange de matières plastiques. Cette diffusion étant déjà perceptible à la température ambiante, ce défaut devient encore beaucoup plus sensible dans des articles soumis à une température d'utilisation plus élevée. Dans le cas des agents ignifugeants sublimables, la protection contre le feu des matières synthétiques diminue bien entendu selon le degré de volatilisation de l'agent ignifugeant si bien qu'une protection durable n'est pas assurée dans ces cas. Dans l'industrie électrique, des articles fabriqués à partir de matières qui présentent le phénomène de migration décrit sont totalement inutilisables du fait des perturbations considérables qu'ils peuvent provoquer dans les appareils ou les installations électriques.

35 Un autre défaut souvent signalé de ces agents ignifugeants est une température de décomposition trop basse nécessitant, pour leur incorporation dans la matière plastique considérée, l'addition de stabilisants qui modifient à nouveau de façon imprévisible les propriétés du mélange.

Il s'agissait par conséquent d'ignifuger des matières synthétiques de manière à éviter les inconvénients signalés et de rendre leur intérêt si possible comparable à celui des matières synthétiques non ignifugées.

5 Ce problème a été résolu de façon surprenante par utilisation des polymères selon l'invention.

Les agents ignifugeants devront contenir de préférence du chlore et/ou du brome en des quantités allant de 35 à 85 % en poids, avantageusement de 45 à 75 % en poids.

10 Les agents ignifugeants peuvent être ajoutés aux matières thermoplastiques à raison de 5 à 20 % en poids, de préférence à raison de 7 à 12 % en poids.

Les matières plastiques peuvent avantageusement contenir des corps à effet synergique tels que des composés d'antimoine et de bore à raison de 2 à 12 %, par exemple 4 à 7 %, en poids.

15 Il est préférable que les agents ignifugeants possèdent un degré de polymérisation élevé et un point de fusion supérieur à 150°C, de préférence supérieur à 200°C.

L'invention concerne aussi les matières à mouler contenant les copolymères et polymères selon l'invention; ces matières à mouler sont notamment à base de polyesters, par exemple d'alkyltéréphtalate, tel que le téréphtalate de butyle; la quantité de polymère ou copolymère selon l'invention contenue dans les matières à mouler à base de polyester est comprise entre 5 et 20 % en poids.

Les matières à mouler selon l'invention sont difficilement inflammables et conviennent particulièrement pour la fabrication de corps moulés à partir desquels l'agent ignifugeant n'exsude pas après une longue durée ou par chauffage.

30 EXEMPLE 1 (Polymérisation d'acrylate de pentabromobenzyle)

200 g d'acrylate de pentabromobenzyle (point de fusion : 106-108°C) dans 1 litre de méthylglycol sont dissous à 80°C dans un ballon tricol muni d'un agitateur à pales, d'un tube d'introduction de gaz et d'un réfrigérant à reflux. On ajoute 4 g de peroxyde de dibenzoyl en pâte (à 50 %) comme initiateur de polymérisation tout en faisant passer un léger courant d'azote. Après une durée d'induction de quelques minutes, le polyacrylate de pentabromobenzyle pulvérulent incolore commence à précipiter. Après une durée de polymérisation de deux heures, on se trouve

en présence d'une suspension de polymérisat. On ajoute 2 g de peroxyde de dibenzoyl en pâte et on élève la température jusqu'à 90°C pendant trois heures et ensuite, pour achever la polymérisation, pendant quatre heures à 110°C et pendant 1 heure à 120°C.

5 La suspension de polymérisat résultante est essorée à chaud, lavée une fois avec du méthylglycol et ensuite avec de l'eau et séchée à 120°C jusqu'à poids constant.

On recueille 186 g de polyacrylate de pentabromobenzyle, ce qui correspond à un rendement de 93 %.

10 L'intervalle de fusion (au banc Kofler) du polymère est de 205-215°C. La teneur en brome déterminée par analyse élémentaire est de 70,8 %.

A la thermobalance (vitesse de chauffe 8°C/minute; atmosphère ambiante) le polymère accuse les pertes de poids suivantes :
15 1% à 315°C; 5 % à 326°C; et 10 % à 332°C.

La perte de poids à 200°C en atmosphère ambiante s'élève à 2,2 % en poids en l'espace de 72 heures.

A la température ambiante, ainsi qu'à 100°C, le polyacrylate de pentabromobenzyle est insoluble dans les solvants organiques usuels, tels que les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, les hydrocarbures chlorés, les éthers, les éthers cycliques comme le dioxane ou le tétrahydrofuranne, les esters, les cétones, ainsi que dans le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde.

EXEMPLE 2 (Préparation du polyacrylate de pentabromobenzyle à partir de chlorure de pentabromobenzyle et d'acide acrylique)

25 - Dans un ballon tricol muni d'un agitateur à pales, d'un tube d'arrivée de gaz et d'un réfrigérant à reflux, on dissout 75,7 g (1,05 mole) d'acide acrylique et 2 g d'hydroquinone dans 800 ml de méthylglycol et on ajoute par portions 53,26 g de carbonate de soude anhydre (0,5025 mole) en vue de la formation de sel. On ajoute ensuite 521 g (1 mole) de chlorure de pentabromobenzyle et on chauffe pendant 3,5 heures à 110°C. Le dosage du chlore d'après "Mohr" a révélé un taux de conversion en acrylate de pentabromobenzyle de 97,2 %.

35 On a dilué avec 1 litre de méthylglycol, on a ajouté 10g de peroxyde de dicumyle comme initiateur de polymérisation et élevé la température à 120°C. Après 15 heures de polymérisation, la suspension résultante a été traitée comme à l'exemple 1. On a obtenu 437 g de polyacrylate de pentabromobenzyle, ce qui correspond à un rendement d'environ 86 % par rapport au chlorure de

40

pentabromobenzyle.

EXEMPLE 3 (Préparation de polyméthacrylate de pentabromobenzyle à partir de chlorure de pentabromobenzyle et d'acide méthacrylique).

Dans une cuve à réaction comme celle de l'exemple 1, on dissout avec un léger barbotage d'azote 9,04 g (0,105 mole) d'acide méthacrylique et 0,2 g d'hydroquinone dans 100 ml de méthylglycol et on ajoute par portions 5,3 g (0,0502 mole) de carbonate de sodium anhydre en vue de la formation de sel. On introduit ensuite 52,1 g (0,1 mole) de chlorure de pentabromobenzyle et on chauffe pendant 2 heures à 110°C. Le dosage du chlorure d'après Mohr a donné un taux de conversion en méthacrylate de pentabromobenzyle de 98,4 %. On a dilué avec 100 ml de méthylglycol, ajouté 1,2 g de peroxyde de dicumyle comme initiateur de polymérisation et élevé la température jusqu'à 125°C tout en faisant passer un léger courant d'azote. Après 7 heures de polymérisation, on effectue le traitement comme dans l'exemple 1. On recueille 51 g de polyméthacrylate de bromobenzyle correspondant à un rendement de 89 % par rapport au chlorure de pentabromobenzyle. Le polymère possède une teneur en brome de 69,2 % déterminée par analyse élémentaire. L'intervalle de fusion (au banc Kofler) se situe entre 210-225°C. La perte de ce poids à la thermobalance (vitesse de chauffe à l'air : 8°C/minute) s'élève à 1 % à 319°C, à 5 % à 332°C et à 10 % à 337°C.

La solubilité correspond à celle du polyacrylate de pentabromobenzyle.

EXEMPLES 4 à 11 (copolymérisation en solution de l'acrylate de pentabromobenzyle avec du styrène).

Pour la caractérisation du comportement à la copolymérisation de la paire de monomères citée, quelques compositions de copolymérisation avec différents rapports de monomères dans le mélange de monomères de départ ont été polymérisées jusqu'à un taux de conversion maximal de 50 % en poids et les copolymères résultants ont été analysés. Le tableau 1 suivant indique les conditions de polymérisation et les résultats.

On préfère quelque peu le styrène pour la copolymérisation avec l'acrylate de pentabromobenzyle.

TABLEAU I

Copolymérisation styrène (M_1) - acrylate de pentabromobenzyle (M_2) en solution
Initiateur : azodisobutyronitrile, 1 % en poids

Température: 60°C

Exem- ple	Styrène (M_1) ne $\frac{[E]}{[E]}$	Acrylate de penta- bromo- benzyle (M_2) $\frac{[E]}{[E]}$	1) Rapport molaire M_1/M_2	$\frac{M_1}{M_1 + M_2}$	Benzène ne $\frac{[E]}{[E]}$	Durée $\frac{[E]}{[E]}$	Copoly- mérisat $\frac{[E]}{[E]}$	Teneur en bro- me $\frac{[E]}{[E]}$	Rapport ²⁾ molaire m_1/m_2	$\frac{m_1}{m_1 + m_2}$	Tempéra- ture de fusion ³⁾ (banc Ko- flier) $^{\circ}C$
4	9,36	5,56	90 / 10	0,9	15	5	5,4	-	-	0,97	150 - 160
5	4,16	5,56	80 / 20	0,8	9,5	4	4,3	-	-	0,84	environ 160
6	1,56	5,56	60 / 40	0,6	7,5	4	3,2	-	-	0,75	environ 165
7	1,3	6,7	50 / 50	0,5	8	5	3,5	-	-	0,66	environ 170
8	1,04	8,34	40 / 60	0,4	9,5	5	4,0	57,3	1,35	0,57	environ 150
9	0,78	9,73	30 / 70	0,3	10,5	4	7,05	65,6	0,51	0,33	95 - 105
10	0,26	5,56	20 / 80	0,2	6	5	3,8	64,2	0,62	0,38	80 - 90
11	0,13	6,24	10 / 90	0,1	6,5	4	5,75	68,9	0,22	0,18	135 - 145

1) Rapport molaire des monomères dans le mélange réactionnel de départ

2) Rapport molaire des motifs structuraux dans le copolymère; dans les exemples 4 à 7, à partir de la spectroscopie RMN quantitative, dans les exemples 8 à 11, à partir de la teneur en brome des copolymères déterminée par analyse élémentaire selon la relation :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{104} \frac{7990 \cdot 5}{\% \text{ Br}} - 556.$$

3) La température de fusion d'un homopolymère de styrène a été déterminée à 135-145°C.

EXEMPLE 12 (copolymérisation en émulsion de l'acrylate de pentabromobenzyle avec du styrène)

Dans un réacteur muni d'un agitateur à pales et d'un tube d'introduction d'azote, 550 g d'eau et 21 g de stéarate de sodium sont chauffés à 50°C. 101 g d'acrylate de pentabromobenzyle sont dissous à 50°C dans 300 g de styrène (rapport molaire 6/94) et délayés dans la solution de savon.

On ajoute 0,92 g de peroxydisulfate de potassium à l'émulsion en tant qu'initiateur de polymérisation et on agite pendant 24 heures (courant d'azote) à 50°C.

Le copolymérisat est flocculé par coulée du latex dans une solution aqueuse de sulfate d'aluminium, lavé à l'eau et séché jusqu'à poids constant. Rendement : 398 g = 99 % en poids. Teneur en brome : 17,6 % en poids (analyse élémentaire).

Fraction des motifs d'acrylate de pentabromobenzyle dans le copolymère $6,2 \pm 1,5$ % molaire (spectroscopie RMN).

Viscosité spécifique réduite $\eta_{sp}/c = 15,6$ dl/g (chloroforme 25°C, solution à 1 %).

Poids moléculaire $M_{GPC} = 2.10^6$ (déterminé par chromatographie sur gel avec du tétrahydrofuranne).

Les pertes de poids (thermobalance : air, vitesse de chauffage 8°C/minute) sont de 1 % à 308°C; de 5 % à 320°C et de 10 % à 334°C.

Les caractéristiques suivantes ont été déterminées sur des plaques pressées ou sur des éprouvettes normalisées découpées à partir de ces plaques, comparativement à un homopolystyrène préparé par polymérisation en émulsion (poids moléculaire $M_{GPC} \approx 1,3.10^6$).

		<u>Copolymère</u>	<u>Polystyrène</u>	
30	Dureté à la bille	N/mm ²	138	145
	Résistance à la rupture	N/mm ²	46	38
	Résistance à la flexion	N/mm ²	76	84
	Résistance au choc	KJ/m ²	10,2	8,1
	Résistance au choc avec entaille	KJ/m ²	3,1	2,0
35	Température Vicat	°C	111	89
	Température Martens	°C	78	66
	Combustibilité d'après le test UL		94/VO	n'a pas passé le test.

EXEMPLES 13-15 (Copolymérisation en émulsion de l'acrylate de pentabromobenzyle avec du styrène)

Dans des cuves à réaction comme dans l'exemple 12, on charge 550 ml d'eau et on y dissout 21 g de stéarate de Na).

- 5 33,3 g d'acrylate de pentabromobenzyle sont dissous à 50°C dans 30,57 g de styrène (rapport molaire des monomères = 2/98) (exemple 13) ou 50,1 g d'acrylate de pentabromobenzyle dans 302,4 g de styrène (rapport molaire = 3/97) (exemple 14) ou 58,5 g d'acrylate de pentabromobenzyle dans 300,9 g de styrène (rapport molaire = 3,5/96,5) (exemple 15) et les mélanges de monomères sont
10 délayés dans les solutions de savon chauffées à 50°C.

On ajoute 1 g de peroxydisulfate de potassium en tant qu'initiateur de polymérisation et on agite pendant 24 heures à 50°C en faisant passer un léger courant d'azote.

- 15 Les copolymères des exemples 13 à 15 sont floculés comme dans l'exemple 12 et récupérés.

Avec plus de 99 % en poids, les rendements de la polymérisation sont pratiquement quantitatifs.

- La teneur en brome déterminée par analyse élémentaire
20 s'élève respectivement à 7,1 %, 9,7 % et 11,2 % pour les copolymères des exemples 13, 14 et 15. A partir de là, on calcule une fraction de 2 % molaire de motifs d'acrylate de pentabromobenzyle pour le copolymère de l'exemple 13. Pour les copolymères des exemples 14 et 15, on calcule respectivement 2,8 % molaire ^{et} 3,4 % molaire de motifs d'acrylate de pentabromobenzyle. Ces valeurs concordent bien avec celles déterminées par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire quantitative; 1,8 , 3,2 et 3,8 % molaire. Les viscosités spécifiques réduites déterminées dans une solution chloroformique à 1 % s'élèvent à 20,0, 34,2 et 33,0 dl/g pour les
25 copolymères des exemples 13 à 15.
30

Les copolymères sont mélangés avec 5 % en poids de Sb_2O_3 , transformés en une pellicule de laminage et pressés en des plaques de 1 mm et de 4 mm. On détermine le comportement à la combustion et quelques propriétés mécaniques.

Copolymère avec		2% molaire	2,8% molaire	3,4% molaire	
		de motifs d'acrylate de pentabromobenzyle			
5	Résistance à la flexion	N/mm ²	82	96	68
	Résistance au choc	KJ/m ²	8,6	9,2	10,0
	Résistance au choc avec entaille	KJ/m ²	2,2	2,8	2,4
	Température Vicat °C	106	104	105	
10	Température Martens °C	78	77	82	
	Combustibilité selon le test UL	94/V2	94/V2	94/V0	

EXEMPLE 16 (Copolymérisation en émulsion de méthacrylate de pentabromobenzyle avec du styrène)

- 15 Dans un réacteur équipé d'un agitateur à pales et d'une tubulure d'introduction de gaz, on charge 360 ml d'eau, ^{on}ajoute 14 g de stéarate de sodium et on chauffe la solution de savon à 60°C; 68,4 g de méthacrylate de pentabromobenzyle sont dissous à 60°C dans 195,2 g de styrène (rapport molaire 6/94) et le mélange
- 20 de monomères est délayé dans la solution de savon.

On ajoute 0,6 g de peroxydisulfate de potassium en tant qu'initiateur de polymérisation et on agite pendant 24 heures avec un léger barbotage d'azote.

- Après floculation du latex, lavage et séchage, on recueille
- 25 257 g d'un copolymère ayant une teneur en brome de 16,8% et une viscosité spécifique réduite déterminée dans le chloroforme (1%) de 28 dl/g.

- Pressé en une plaque de 4 mm d'épaisseur, le copolymère possède une résistance à la flexion de 89 N/mm², une résistance au choc de 11 KJ/m², une température Vicat de 117°C et une température
- 30 Martens de 86°C.

En l'absence d'additifs inhibiteurs, le copolymère fournit la valeur 94/V1 au test UL.

EXEMPLES 17 à 25 (Copolymérisation en solution d'acrylate de pentabromobenzyle avec du méthacrylate de méthyle)

35

Pour la caractérisation du comportement à la copolymérisation de la paire de monomères citée, quelques compositions avec différents rapports de monomères dans le mélange de monomères initial ont été polymérisées jusqu'à un taux de conversion maximal de 50% en poids et les copolymères résultants ont été analysés. Le tableau 2 suivant indique les conditions de polymérisation et les résultats. Le méthacrylate de méthyle ne s'incorpore que faiblement lors de la copolymérisation avec de l'acrylate de pentabromobenzyle.

TABLEAU II

Copolymérisation en solution de méthacrylate de méthyle (M_1) et d'acrylate de pentabromobenzyle (M_2)
 Initiateur : azodisobutyronitrile, 1% en poids
 Température : 60°C; solution à 50 % dans le benzène

Exemple	MMA (M_1) [g]	M_2 [g]	M_1/M_2 1)	$M_1 + M_2$	Temps [min-tes]	Copoly- mère [g]	Taux de conver- sion [g] en poids	Teneur en brome [g]	m_1/m_2 2)	m_1 $m_1 + m_2$
17	9,0	5,56	90/10	0,9	75	4,55	31,4	-	-	0,95
18	8,0	11,12	80/20	0,8	75	7,55	39,5	-	-	0,89
19	3,5	8,34	70/30	0,7	75	4,2	35,4	-	-	0,79
20	3,0	11,17	60/40	0,6	75	6,6	46,5	-	-	0,71
21	1,25	6,7	50/50	0,5	60	2,4	30,0	-	-	0,62
22	1,0	8,34	40/60	0,4	60	4,7	50,2	59,9	1,11	0,52
23	1,5	19,46	30/70	0,3	40	8,7	41,2	67,9	0,33	0,24
24	0,5	11,12	20/80	0,2	40	5,0	43,3	67,6	0,35	0,25
25	0,25	12,48	10/90	0,1	30	5,3	41,5	70,3	0,12	0,10

1) Rapport molaire des monomères dans le mélange réactionnel de départ.

2) Rapport molaire des motifs structuraux dans le copolymère ; déterminé par spectroscopie RMN quantitative dans les exemples 17 à 20; à partir de la teneur en brome des copolymères déterminée par analyse élémentaire selon la relation :

$$\frac{m_1}{m_2} = 1 / \frac{100}{\frac{7990,5}{\% \text{ Br}} - 556}$$

dans les exemples restants.

EXEMPLE 26 (Copolymérisation en émulsion d'acrylate de pentabromobenzyle avec du méthacrylate de méthyle)

Dans un réacteur équipé d'un agitateur à pales et d'une tubulaire d'introduction de gaz, 19 g de stéarate de sodium sont dissous dans 500 ml d'eau; 50,1 g d'acrylate de pentabromobenzyle sont dissous à 50°C dans 291 g de méthacrylate de méthyle et le mélange de monomères est incorporé sous agitation dans la solution aqueuse de savon chauffée à 50°C. Après addition de 1,2 g de peroxydisulfate de potassium, on polymérise pendant 24 heures à 50°C (courant d'azote).

Le polymère est récupéré comme précédemment, lavé à l'eau et au méthanol et séché. Rendement : 331 g (teneur en brome : 8,7 % en poids). Une plaque pressée de 4 mm possède une résistance à la flexion de 90 N/mm², une résistance au choc de 9 KJ/m², une résistance au choc avec entaille de 1,8 KJ/m², une température Vicat de 117°C et une température Martens de 96°C.

A titre de comparaison, on indiquera qu'un homopolymère de méthacrylate de méthyle préparé en émulsion comme dans l'exemple 26 donne les valeurs suivantes : résistance à la flexion 102 N/mm²; résistance au choc 7,5 KJ/m²; résistance au choc avec entaille 1,4 KJ/m²; température Vicat 98°C et température Martens 89°C.

EXEMPLE 27 (Copolymérisation en émulsion d'acrylate de pentabromobenzyle avec du méthacrylate de méthyle)

Un mélange de monomères composé de 66,6 g d'acrylate de pentabromobenzyle et de 288 g de méthacrylate de méthyle est soumis à une copolymérisation selon le mode opératoire de l'exemple 26. On obtient 343 g d'un copolymère avec une teneur en brome de 13,1 %.

EXEMPLE 28 (Copolymérisation en masse d'acrylate de pentabromobenzyle avec du méthacrylate de méthyle).

Dans un récipient à polymérisation, on pèse 9,4 g de méthacrylate de méthyle, 3,34 g d'acrylate de pentabromobenzyle ainsi que 0,13 g d'azodiisobutyronitrile et on polymérise le mélange pendant 15 heures à 50°C sous atmosphère d'azote.

Après dissolution dans le chloroforme, précipitation dans le méthanol, lavage et séchage, on recueille 11,4 g d'un copolymère ayant une teneur en brome de 15,8 %, une fraction de 5,3 % molaire de motifs d'acrylate de pentabromobenzyle déterminée par spectroscopie RMN quantitative et une viscosité spécifique réduite

déterminée dans le chloroforme (à 1%) de 1,75 dl/g. Le poids moléculaire mesuré par chromatographie sur gel dans du THF (M_{GPC}) s'élève à 210.000 et la température de ramollissement au banc Kofler s'étend de 180°C à 200°C. Les pertes de poids à la thermobalance (air atmosphérique; vitesse de chauffe 8°C/minute) se montent à 1 % à 273°C; à 5 % à 286°C et à 10 % à 294°C.

La température Vicat d'une éprouvette pressée s'élève à 119°C.

EXEMPLE 29 (Polymérisation réticulante du bis-acrylate de tétrabromoxylylène)

Dans un réacteur identique au précédent, on dissout 210g de bis-acrylate de tétrabromo-p-xylylène (point de fusion = 151 - 154) dans 760 ml de méthylglycol à 80°C, on ajoute 8 g de peroxyde de dibenzoyle en pâte (à 50 %) en tant qu'initiateur de polymérisation et on polymérise le mélange pendant 4 heures à 80°C, pendant 3 heures à 90°C et pendant 2 heures à 110°C (courant d'azote). Après arrêt de la réaction, on se trouve en présence d'une suspension de polymère. On essore, on lave avec du méthanol puis avec de l'eau et on sèche. On recueille 198 g d'un polymère pulvérulent, réticulé, insoluble et infusible avec une teneur en brome de 56,6 % et la granulométrie suivante :

> 500 μ 3,4 % en poids; 200-500 μ 23,68 % en poids; 150-200 μ 15,04 % en poids; 100-150 μ 42,8 % en poids; 71-100 μ 13,04 % en poids ; < 71 μ 1,48 % en poids.

A la thermobalance (air; vitesse de chauffe 8°C/min.) le bis-acrylate réticulé accuse les pertes de poids suivantes : 1% à 296°C , 5 % à 324°C et 10 % à 332°C.

EXEMPLE 30 (Polymérisation réticulante du bis-méthacrylate de tétrabromo-p-xylylène).

Selon le mode opératoire de l'exemple 29, on obtient, après la polymérisation réticulante de 200 g de bis-méthacrylate de tétrabromo-p-xylylène (point de fusion = 148-149°C), 192 g d'un polymère insoluble et infusible avec une teneur en brome de 54,1 %.

EXEMPLE 31 (Préparation de bis-acrylate de tétrabromoxylylène réticulé à partir de dichlorure de tétrabromoxylylène et d'acide acrylique).

Dans un ballon à trois tubulures tel que celui décrit précédemment on dissout 38 g (0,53 mole) d'acide acrylique et

0,075 g d'hydroquinone dans 300 ml de méthylglycol et on ajoute par portions et sous agitation 28,25 g de carbonate de soude anhydre en l'espace d'une heure. On introduit 123 g (0,25 mole) de dichlorure de tétrabromoxylylène (mélange d'isomères composé de 50 % d'isomères m- et de 25 % chaque fois d'isomères o- et p-) et on élève la température jusqu'à 120°C. Après 2,5 heures à 120°C, on ajoute 150 ml de méthylglycol et 2,5 g de peroxyde de dicumyle comme initiateur de polymérisation et on polymérise pendant 2 heures à 120°C et pendant 3 heures à 130°C (courant d'azote). Le bis-acrylate de tétrabromoxylylène réticulé est séparé par essorage et lavé une fois avec du méthylglycol, puis débarrassé du chlore avec de l'eau.

Après séchage à 120°C, on recueille 139 g d'un polymère pulvérulent, réticulé, infusible avec une teneur en brome de 56,7 % et une teneur en Na inférieure à 0,001 %.

Analyse granulométrique :

>	750 μ	3,04 % en poids
	250 - 750 μ	29,28 % en poids
	150 - 200 μ	19,76 % en poids
20	71 - 100 μ	19,04 % en poids
<	71 μ	28,24 % en poids

Perte de poids (thermobalance : air ; vitesse de chauffe 8°C/minute) 1% à 287°C ; 5 % à 319°C ; et 10 % à 337°C.

La perte de poids après exposition à la température dans de l'air atmosphérique à 200°C s'élève à 2,26 % après 3 heures et à 3,82 après 48 heures.

EXEMPLE 32 (bis-acrylate de tétrabromoxylylène comme constituant réactionnel d'une masse résineuse à base de bis-acrylate).

Un mélange constitué de 100 g de bis-acrylate de p-xylylène (point de fusion 72-75°C), de 50 g de bis-méthacrylate de tétrachloro-m-xylylène (point de fusion 83°C) et de 25 g de bis-acrylate de tétrabromo-p-xylylène est mis à fondre, additionné de 1 % en poids de peroxyde de dicumyle comme catalyseur de durcissement et coulé dans des moules. Le durcissement a lieu pendant 3 heures à 115°C, suivi d'un post-durcissement pendant 4 heures à 135°C. On obtient des plaques transparentes, presque incolores d'une épaisseur respectivement de 4 mm et de 2 mm avec une teneur en chlore de 9,7 % et une teneur en brome de 8 %.

La plaque de 4 mm possède une résistance au choc de 4,8 KJ/m² et une stabilité dimensionnelle à chaud respective-

ment de 99°C (Martens) et de 111°C (selon la norme ISO/ R 75; A).

La plaque de 2 mm se révèle autoextinguible au test UL.
Caractérisation : 94 / V0.

- 5 A titre de comparaison on indiquera qu'une plaque de 4 mm confectionnée selon la même technique à partir d'un mélange de résines de coulée composé de 125 g de bis-acrylate de p-xylylène et de 50 g de bis-méthacrylate de tétrachloro-m-xylylène possède une résistance au choc de 5,2 KJ/m² et une stabilité dimensionnelle à chaud de 87°C (Martens), respectivement de 96°C (ISO/R 75;A).
- 10 Un produit coulé d'une épaisseur de 2 mm n'a pas passé le test UL/94.

EXEMPLE 33 (bis-acrylate de tétrabromoxylylène en tant que constituant réactionnel d'une masse résineuse à base de bis-acrylate).

- 15 Un mélange de résines composé de 150 g de bis-acrylate de tétrachloro-m-xylylène (point de fusion 65-67°C) et de 25 g de bis-acrylate de tétrabromo-p-xylylène est mis à fondre, additionné de 1 % en poids de peroxyde de dibenzoyl en pâte (à 50 %) et durci dans un moule pendant 3 heures à 85°C puis pendant 4 heures à 130°C en donnant une plaque de 4 mm d'épaisseur avec les caractéristiques suivantes :
- 20

Résistance à la flexion	110	N/mm ²
Dureté à la bille, 30 sec.	126	N/mm ²
Résistance au choc	4,6	KJ/m ²
25 Résistance au choc avec entaille	1,6	KJ/m ²
Stabilité dimensionnelle à chaud		
- selon Martens	104°C	
- selon ISO/R 75; A	119°C	

- EXEMPLE 34** (bis-acrylate de tétrabromoxylylène en tant que constituant réactionnel d'une solution de résine bis-acrylique dans le styrène).
- 30

- 35 300 g de bis-acrylate de tétrachloro-p-xylylène (point de fusion 116-117°C) et 100 g de bis-acrylate de tétrabromo-p-xylylène (point de fusion : 151 - 154°C) sont dissous dans 400 g de styrène. Après addition de 2 % en poids de peroxyde de dibenzoyl en pâte (à 50 %), la solution de résine est coulée dans des moules et durcie pendant 4 heures à 80-85°C, puis pendant 4 heures à 135°C.

- 40 Une plaque de 4 mm possède une résistance à la flexion de 123 N/mm², une dureté à la bille (30 sec.) de 134 N/mm², une

résistance au choc de 6,7 KJ/m² et une stabilité dimensionnelle à chaud respectivement de 126°C (Martens) et de 138°C (ISO/R 75 ;A).

Une plaque de 2 mm se révèle autoextinguible au test UL.

Caractérisation : 94/VO

- 5 EXEMPLES 35-37 (bis-acrylate de tétrabromoxylylène en tant que réticulant dans des solutions de résine de polyester insaturée).

On a préparé une résine de polyester à base de 0,5 mole d'éthylèneglycol, de 0,5 mole de néopentylglycol, de 0,4 mole d'anhydride phtalique et de 0,6 mole d'acide fumarique. La résine
10 d'un poids moléculaire (M_{GPC}) de 2800 déterminé par chromatographie sur gel est dissoute à raison de 50 % en poids dans du styrène et cette solution de résine de polyester dans le styrène est additionnée de bis-acrylate de tétrabromo-p-xylylène à raison de 15 et de 20 % en poids par rapport à la quantité totale (exem-
15 ples 36 et 37 respectivement)

Après durcissement à 50°C (durcissement à froid avec 2 % de peroxyde de dibenzoyl en pâte (à 50 %) et 0,2 % molaire d'une solution de diméthylaniline (à 10 % dans le styrène)) et un post-durcissement pendant 4 heures à 135°C, on obtient des pla-
20 ques transparentes de 4 mm possédant les caractéristiques suivantes. On indique à titre de comparaison les valeurs de la solution de résine de polyester dans le styrène durcie sans addition de bis-acrylate (exemple 35).

			Solu- tion de résine de po- lyester sans ad- dition	Solu- tion de résine de po- lyester 85/15	Bis-acrylate % en poids 80/20
			35	36	37
30	Exemple				
	Dureté à la bille, 30 sec.	N/mm ²	1480	1530	1690
	Résistance au choc	KJ/m ²	5,8	6,2	5,9
35	Stabilité dimensionnelle				
	- selon Martens °C		95	112	117
	- selon ISO/R 75; A °C		114	127	139

A la suite de l'addition de 15 % en poids de bis-acrylate de tétrabromoxylylène, la stabilité dimensionnelle de la ré-
40 sine de polyester durcie s'élève d'environ 15°C et d'environ 20°C

par addition de 20 % en poids sans que la résistance au choc diminue. On note également une amélioration de la dureté à la bille.

5 En incorporant encore avant le durcissement respectivement 5% et 7% en poids de trioxyde d'antimoine dans les solutions de résine de polyester additionnées de bis-acrylate de tétrabromoxylylène (suivant l'exemple 36, ou 37), on obtient au test UL des produits coulés autoextinguibles; caractérisation : 94/V0.

10 EXEMPLE 38 (Polymérisation réticulante du bis-acrylate de tétrabromo-m-xylylène).

15 Dans un réacteur équipé d'un agitateur à pales, d'une tubulure d'introduction de gaz et d'un réfrigérant à reflux, on dissout en chauffant 200 g de bis-acrylate de tétrabromo-m-xylylène ayant un point de fusion de 105-108°C dans 800 ml de méthylglycol. On ajoute sous couverture d'un léger courant d'azote 2 g, représentant 1 % en poids par rapport au monomère, de peroxyde de dicumyle en tant qu'initiateur de polymérisation et on chauffe à une température de polymérisation de 125°C. Le mélange commence à se troubler par suite d'une précipitation du polymère réticulé et après 1 heure déjà il s'est formé une suspension de polymère sous forme de bouillie. On polymérise au total pendant 6 heures à 125°C; on essore, on lave avec du méthanol, puis avec de l'eau et on sèche jusqu'à 150°C.

25 On obtient 189 g d'un polymère pulvérulent, incolore, réticulé, insoluble et infusible avec une teneur en brome de 54,8 % et une teneur en chlore de 0,9 %.

On ne décèle plus aucune double liaison d'ester acrylique par analyse IR.

30 A la thermobalance (air; vitesse de chauffe 8°C/minutes) le produit réticulé accuse les pertes de poids suivantes : 1 % à 302°C ; 5 % à 318°C et 10 % à 326°C.

Le bis-acrylate réticulé donne à l'analyse granulométrique les valeurs suivantes :

35	>500	2,8 % en poids
	200 - 500	6,9 % en poids
	150 - 200	16,0 % en poids
	100 - 150	48,2 % en poids
	70 - 100	21,5 % en poids
40	<70	4,6 % en poids

EXEMPLE 39 (Polymérisation réticulante du bis-méthacrylate de tétrabromo-m-xylylène).

Selon le mode opératoire de l'exemple 38, 200 g de bis-méthacrylate de tétrabromo-m-xylylène ayant un point de fusion de 97-99°C sont soumis à une polymérisation réticulante dans 600 ml de méthylglycol en présence de 1,4 g de peroxyde de dicumyle.

On obtient 193 g d'un polymère pulvérulent incolore, insoluble et infusible ayant une teneur en brome de 53,8 %.

La perte de poids pendant l'exposition à une température de 200°C en atmosphère ambiante s'élève à 2,4 % en 24 heures et à 2,9 en 48 heures.

EXEMPLE 40 (Polymérisation réticulante du bis-acrylate de tétrabromo-o-xylylène).

Dans un réacteur équipé d'un agitateur à pales, d'un réfrigérant à reflux et d'une tubulure d'introduction de gaz, on dissout en chauffant 100 g de bis-acrylate de tétrabromo-o-xylylène ayant un point de fusion de 100-102°C dans 400 ml de méthylglycol, on ajoute sous couverture d'un léger courant d'azote en tant qu'initiateur 3 g de peroxyde de dibenzoyl en pâte (à 50 %) correspondant à 1,5 % en poids de peroxyde de dibenzoyl et on règle à la température de polymérisation de 80°C. On polymérise pendant 3 heures à 80°C, pendant 3 heures à 90°C et pendant 2 heures à 110°C. La suspension de polymère résultante est essorée, lavée avec du méthanol et séchée à 150°C jusqu'à poids constant.

On recueille 96 g d'un polymère pulvérulent incolore, réticulé, insoluble et infusible ayant une teneur en brome de 56,1 %.

On ne détecte plus aucune double liaison d'ester acrylique par analyse IR.

La perte de poids après exposition à une température de 200°C en atmosphère ambiante s'élève à 2,9 % en 24 heures et à 3,2 % en 48 heures.

EXEMPLE 41 (Préparation de bis-acrylate de tétrabromo-m-xylylène réticulé à partir de dichlorure de tétrabromo-m-xylylène et d'acide acrylique).

Une solution de 165,6 g (2,3 moles) d'acide acrylique et de 0,3 g d'hydroquinone dans 1,8 l de méthylglycol est additionnée sous agitation de 84 g (2,1 moles) d'hydroxyde de sodium dissous dans 80 ml d'eau. On ajoute 492 g (1 mole) de dichlorure

de tétrabromo-m-xylylène et on chauffe jusqu'à la température de réaction de 110°C. Après un temps de réaction de 1,5 heure, on introduit 8 g de peroxyde de dicumyle et on polymérise pendant 6 heures à 125°C sous couverture d'un léger courant d'azote. Après
5 isolement, lavage (méthylglycol, ensuite eau) et séchage (jusqu'à 150°C), on obtient 537 g d'un polymère réticulé, insoluble et infusible. Le rendement s'élève à environ 96 % de la théorie, rapportés au dichlorure de tétrachloroxylylène mis en oeuvre.

La teneur en brome s'élève à 53,0 % et la teneur en
10 chlore à 1,6 %. La teneur en chlore résulte d'un faible échange brome-chlore dans le noyau lors de la préparation du dichlorure de tétrabromo-m-xylylène à partir du tétrabromoxylène. La perte de poids à la thermobalance (air ; vitesse de chauffe 8°C/minute) atteint 1 % à 304°C, 5 % à 312°C et 10 % à 322°C.

15 EXEMPLE 42 (Préparation de bis-acrylate de tétrabromo-o-xylylène réticulé à partir de dichlorure de tétrabromo-o-xylylène et d'acide acrylique).

Selon le mode opératoire de l'exemple 41, mais en utilisant toutefois du carbonate de soude anhydre comme formateur de
20 sel, on obtient 195 g de polymère réticulé à partir de 61,8 g d'acide acrylique et 0,11 g d'hydroquinone, de 45,7 g de Na_2CO_3 , de 184,5 g de dichlorure de tétrabromo-o-xylylène et de 3,75 g de peroxyde de dicumyle dans 675 ml de méthylglycol, ce qui correspond à un rendement d'environ 93 % par rapport au dichlorure de tétra-
25 bromoxylylène .

La perte de poids à la thermobalance (air; vitesse de chauffe 8°C/minute) atteint 1 % à 297°C, 5 % à 320°C et 10 % à 338°C. Aucune double liaison d'ester acrylique n'est décelable sur le spectre IR.

30 EXEMPLE 43 (bis-acrylate de tétrabromo-m-xylylène comme constituant réactionnel d'une masse résineuse à base de bis-acrylate).

Un mélange de 100 g de bis-acrylate de p-xylylène (point de fusion : 72-75°C), de 50 g de bis-méthacrylate de tétrachloro-
35 m-xylylène (point de fusion 83°C) et de 25 g de bis-acrylate de tétrabromo-m-xylylène (point de fusion 105-108°C) est mis à fondre, additionné de 1 % en poids de peroxyde de dicumyle comme catalyseur de durcissement et coulé dans des moules. On procède au durcissement pendant 3 heures à 115°C et à un postdurcissement à 135°C pendant 4 heures. On obtient des plaques transparentes incolores respectivement de 4 mm et 2 mm, ayant une teneur en chlore
40

de 9,7 % et une teneur en bromedde 8 %.

La plaque de 4 mm possède une résistance au choc de 5,7 KJ/m² et une stabilité dimensionnelle à la chaleur de 92°C (Martens), ou de 107°C (ISO/R 75 ; A). Au test UL, la plaque de 2 mm se révèle autoextinguible. Caractérisation : 94/VO.

A titre de comparaison, une plaque de 4 mm confectionnée selon le même mode opératoire à partir d'une composition de résine pour coulée composée de 125 g de bis-acrylate de p-xylylène et de 50 g de bis-méthacrylate de tétrachloro-m-xylylène possède une résistance au choc de 5,2 KJ/m² et une stabilité dimensionnelle à la chaleur de 87°C (Martens), ou de 96°C (ISO/R 75;A). Une plaque de 2 mm obtenue par coulée n'a pas passé le test UL/94.

EXEMPLE 44 (bis-acrylate de tétrabromo-m-xylylène comme constituant réactionnel d'une masse résineuse bis-acrylique)

Un mélange de résines composé de 150 g de bis-acrylate de tétrachloro-m-xylylène (point de fusion : 65-67°C) et de 25 g de bis-acrylate de tétrabromo-m-xylylène (point de fusion:105-107°C) est mis à fondre, additionné de 1 % en poids de peroxyde de dibenzoyloyle en pâte (à 50 %) et durci dans un moule pendant 3 heures à 85°C, puis pendant 4 heures à 130°C en une plaque de 4 mm d'épaisseur possédant les caractéristiques suivantes :

Résistance à la flexion	123 N/mm ²
Dureté à la bille, 30 secondes	118 N/mm ²
Résistance au choc	6,7 KJ/m ²
Résistance au choc avec entaille	1,9 KJ/m ²
Stabilité dimensionnelle à la chaleur	
- selon Martens	102°C
- selon ISO/R 75; A	111°C

EXEMPLE 45 (bis-acrylate de tétrabromo-o-xylylène en tant que constituant réactionnel d'une solution de résine de bis-acrylate dans le styrène).

300 g de bis-acrylate de tétrachloro-p-xylylène (point de fusion : 116-117°C) et 100 g de bis-acrylate de tétrabromo-o-xylylène (point de fusion : 100-102°C) sont dissous dans 400 g de styrène. Après addition de 2 % en poids de peroxyde de dibenzoyloyle en pâte (à 50 %), la solution de résine est coulée dans des moules et durcie pendant 4 heures à 80-85°C, puis pendant 4 heures à 135°C. Une plaque de 4 mm possède une résistance à la flexion de 112 N/mm², une résistance au choc de 9,3 KJ/m² et une stabilité

dimensionnelle à la chaleur de 115°C (Martens), ou de 129°C (ISO/R 75 ; A).

Une plaque de 2 mm se révèle autoextinguible au test UL; caractérisation : 94/V0.

- 5 **EXEMPLES 46-48** (bis-acrylate de tétrabromo-m-xylylène en tant que réticulant dans des solutions de résines de polyesters insaturées)

On a préparé une résine de polyester à base de 0,5 mole d'éthylèneglycol, de 0,5 mole de néopentylglycol, de 0,4 mole d'anhydride phtalique et de 0,6 mole d'acide fumarique. La résine
10 d'un poids moléculaire M_{GPC} de 2800, déterminé par chromatographie sur gel, est dissoute à raison de 50 % en poids dans du styrène et cette solution de résine de polyester dans le styrène est additionnée de bis-acrylate de tétrabromo-m-xylylène à raison de 15 et de 20 % en poids par rapport à la quantité totale (exemples
15 respectivement 47 et 48).

Après durcissement (durcissement à froid avec 2 % de peroxyde de dibenzoyl en pâte (à 50 %) et 0,2 % molaire d'une solution de diméthylaniline (à 10 % dans le styrène)) et post-durcissement à 135°C pendant 4 heures, on obtient des plaques
20 transparentes de 4 mm présentant les caractéristiques suivantes. On indique, à titre de comparaison, les valeurs de la solution de résine de polyester dans le styrène durcie sans addition de bis-acrylate (exemple 36)

25	Exemple		Solution de résine de polyester sans addition	Solution de résine de polyester 85/15	Bis-acrylate 80/20
			8	9	10
30	Résistance à la flexion	N/mm ²	93,5	107,0	116,5
	Dureté à la bille, 30 sec.	N/mm ²	1480	1475	1510
	Résistance au choc	KJ/m ²	5,8	7,2	6,4
35	Stabilité dimensionnelle à la chaleur				
	- selon Martens	°C	95	106	112
	- selon ISO/R 75; A	°C	114	124	127

Par addition de 15 % en poids de bis-acrylate de tétrabromoxylylène, la stabilité dimensionnelle à la chaleur de la résine de polyester insaturée durcie s'accroît d'environ 10°C et
40

par addition de 20 % en poids d'environ 15°C sans préjudice de la résistance au choc. On note également une amélioration de la résistance à la flexion.

En incorporant, avant le durcissement, aux solutions de
5 résine de polyester additionnées de bis-acrylate de tétrabromo-m-xylylène (selon exemple 47 ou 48), 5 % ou 7 % en poids de trioxyde d'antimoine, on obtient au test UL des produits coulés autoextinguibles; caractérisation 94/VO.

EXEMPLE 49

10 10 % en poids des polymères infusibles réticulés par polymérisation suivants :

a) Poly-1,2,4,5-tétrabromo-p-xylylène-1,4-bis-acrylate
b) Poly-tétrabromo-m-xylylène-1,3-bis-acrylate
c) Poly-tétrabromo-o-xylylène-1,2-bisacrylate
d'un polymère obtenu par polymérisation
15 d) d'un mélange de 40 à 60 % en poids du composé p- (selon a) et de parties sensiblement égales de composés m- et o- selon b) ou c) sont mélangées avec 5 % de Sb_2O_3 , 30 % en poids de fibres de verre courtes de 6 mm et une quantité de polytéréphtalate de butylène telle que la somme donne 100 et sont transformées sur une
20 extrudeuse en des granulés en forme de boudin. La transformation ne présente aucune difficulté et on n'observe aucun dégagement de vapeur ni de coloration brune aux températures de la machine de 250-260°C. Pour l'essai de combustion selon le test Underwriters Laboratories UL 94, on prépare par injection à partir des granules
25 ainsi obtenues des éprouvettes de 127 x 12,7 x 1,6 mm et les soumet au contrôle. Les résultats sont "VO" aussi bien au moment de la livraison des éprouvettes qu'après 7 jours de conservation à 70°C. Des échantillons d'éprouvettes sont conservés pendant 14 jours à 70°C, d'autres pendant 7 jours à 150°C : dans aucun cas, on
30 ne note de dépôt à la surface.

En comparant ce résultat à celui obtenu avec un mélange qui a été préparé exactement comme il est décrit en utilisant toutefois à la place de 10 % en poids de (a), 10 % en poids d'un agent ignifugeant du commerce comme le décabromodiphényléther ou
35 1'octabromodiphényléther, on obtient certes la même protection contre le feu mais on note déjà après 7 jours à 70°C une exsudation sensible et une forte exsudation après 7 jours à 150°C.

EXEMPLE 50

Selon l'exemple 49 mais en utilisant 10 % en poids de
40 Poly-1,2,4,5-tétrabromo-p-xylylène-1,4-bis-méthacrylate à la place

de (a), on prépare

A) avec une quantité de polytéréphtalate de butylène faisant le complément à 100,

5 B) avec une quantité de polytéréphtalate d'éthylène faisant le complément à 100,

des polyesters inhibiteurs de la propagation de la flamme avec de bons résultats au test de combustibilité et une faible tendance à l'exsudation.

EXEMPLE 51

10 30 % de fibres de verre (6 mm) et 58 % de polytéréphtalate de butylène sont mélangés avec 8 % de polyacrylate de pentabromobenzyle (b) (intervalle de fusion 205-215°C) et transformés comme dans l'exemple 1 sur une extrudeuse en des granules en forme de boudin. Les granules sont moulés par injection en des éprouvettes pour le test UL 94 et pour la mesure des propriétés mécaniques. La transformation se fait sans difficulté. D'après UL 94, 15 les éprouvettes passent le test avec VO/VO et on ne note pas d'exsudation même après chauffage pendant 7 jours à 150°C.

A titre de comparaison, on prépare selon la même formule 20 un produit contenant à la place de 8 % de (b) la même quantité de pentabromodiphényléther du commerce en tant qu'agent ignifugeant qui est recommandé pour la mise en oeuvre dans les polyesters. Cet agent ignifugeant dégage de fortes vapeurs lors de la transformation sur l'extrudeuse et sur la machine à injection. Au 25 test selon UL 94, l'échantillon de comparaison avec du pentabromodiphényléther ne donne que VI/VI. Il ne se produit certes pas d'exsudation par chauffage pendant 7 jours mais en chauffant les éprouvettes selon l'invention avec l'échantillon de comparaison dans des ballons en verre séparés pendant 7 heures à 30 150°C et sous 1 torr, l'échantillon selon l'invention n'accuse qu'une perte de poids de 0,2 % alors que l'échantillon de comparaison présente une perte de 2,1 %.

On a déterminé les propriétés mécaniques suivantes :

35				Eprouvette selon <u>l'invention</u>	Echantil- lon-témoin
	Dureté à la bille	DIN 53456/1/1973	N/mm ²	185,0	222

			Eprouvette selon l' <u>invention</u>	Echantil- lon-témoin
5	Résistance à la rupture dans le sens de la lon- gueur	DIN 53455 N/mm ²	118,3	111,8
	Résistance à la flexion	DIN 53452 N/mm ²	162,8	161,5
	Module E	DIN 53457 N/mm ²	98,30	91,50
10	Résistance au choc + 23°C	DIN 53453 KJ/m ²	39,0	27,1
	Résistance au choc avec en- taille + 23°C	DIN 53453 KJ/m ²	11,0	8,7
15	Stabilité di- mensionnelle à la chaleur ISO/R 75	DIN 53461 °C	190	184

L'amélioration de la protection contre la flamme
des éprouvettes selon l'invention s'accompagne d'une améliora-
tion considérable des propriétés mécaniques essentielles.

EXEMPLE 52

8 % de l'agent ignifugeant (c) utilisé selon l'inven-
tion, un copolymère constitué à partir de 90 % molaire d'acrylate
de pentabromobenzyle et de 10 % molaire de monoacrylate de butane-
diol contenant encore 0,2 % de groupes OH libres, sont transfor-
més avec 4 % de Sb₂O₃ et 88 % de polytéréphtalate de butylène com-
me dans l'exemple 1 en des éprouvettes pour le test UL 94. Pour
la comparaison, on fait appel à un mélange qui est préparé selon
la même formulation mais pour lequel on utilise comme agent igni-
fugeant l'octabromodiphényle du commerce.

Au test de combustion UL 94, la composition (c) don-
ne les valeurs VO/VO et avec de l'octabromodiphényle seulement les
valeurs V1/V1. Après chauffage pendant 14 jours à 150°C, l'éprou-
vette selon l'invention ne présente aucun dépôt alors que l'é-
chantillon témoin présente déjà après 7 jours un net dépôt blanc
d'octabromodiphényle. En chauffant les deux échantillons, chacun
dans un ballon en verre à col long pendant 7 heures à 180°C et
sous 1 torr, l'éprouvette selon l'invention demeure inchangée
alors que dans les parties les plus froides du ballon de verre con-
tenant l'échantillon témoin se sont déposés des cristaux d'

octabromodiphényle; la perte de poids après chauffage s'élève à 0,18 % pour l'éprouvette selon l'invention et à 1,2 % pour l'échantillon témoin.

EXEMPLE 53

- 5 83 % en poids d'un copolymère d'acrylonitrile-butadiène-styrène sont malaxés sur un laminoir à deux cylindres avec 12 % en poids de polyacrylate de pentabromobenzyle (b) et 5 % en poids de Sb_2O_3 , la pellicule de laminage est concassée et moulée par injection en des éprouvettes destinées au test de combustion
10 selon UL 94. Les résultats du test de combustion sont V1/V1. On ne note pas d'exsudation.

EXEMPLE 54

- 15 Un copolymère de bis-acrylate de tétrabromo-p-xylylène-glycol et de bis-acrylate de tétrachloro-p-xylylène-glycol ayant une teneur en brome de 29 % en poids, une teneur en chlore de 17 % en poids et un point de fusion de plus de 250°C est malaxé à raison de 11 % en poids avec 5 % en poids de Sb_2O_3 et du téréphtalate de polybutylène du commerce; le mélange est transformé en des granules sur une extrudeuse à vis double et ensuite mou-
20 lé par injection en des éprouvettes destinées au test UL-94. La protection contre le feu est évaluée à V0/V1 et on ne décèle pas d'exsudation sur les échantillons, même après 7 jours à 150°C. Un chauffage pendant 7 heures à 180°C et sous 1 torr ne conduit qu'à une perte de poids de 0,14 %.

25 EXEMPLE 55

Le poly-bis-acrylate de tétrabromoxylylène infusible cité dans l'exemple 1 (P.T.A.) a été ajouté à raison de 12 % en poids conjointement avec 5 % en poids de Sb_2O_3

- a) du polypropylène du commerce
30 b) du polystyrène du commerce

Les valeurs de l'indice d'oxygène (Ox. I) mettent en évidence l'efficacité supérieure par rapport à la valeur 0 des matières plastiques exemptes d'agents ignifugeants du tableau suivant.

EXEMPLE 56

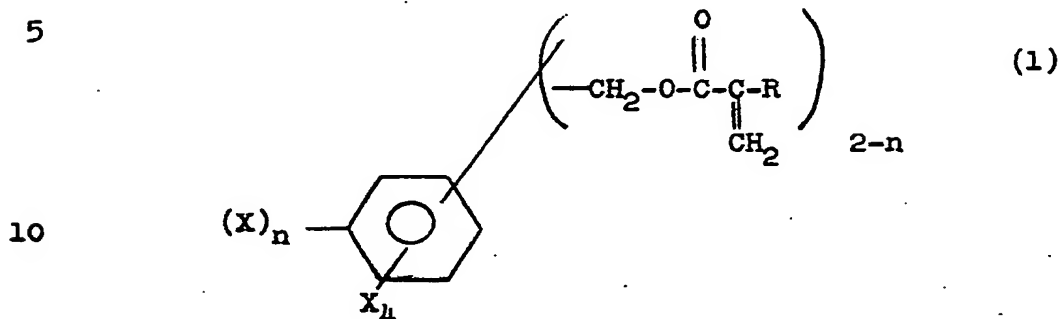
- 35 Le polyacrylate de pentabromobenzyle (P.P.A.) cité dans l'exemple 2 a été incorporé à raison de 12 % en poids avec 5 % en poids de Sb_2O_3 dans
a) du polypropylène du commerce
b) du polyéthylène du commerce
40 c) de l'ABS du commerce et s'est révélé être un bon inhibiteur

de la propagation de la flamme au vu de l'indice d'oxygène par rapport à la valeur 0.

5	:Exemple:				
	Matière	Additif	O.X. I	Comparaison OX.I	
	:	plastique:	type/Quan-	:	Valeur 0
	:	:	tité	:	:
10	: 7 a	:Polypropylène:	PTA 12	: 21,2	: 17,3
	: 7 b	:Polystyrène :	PTA 12	: 22,5	: 17,3
	: 8 a	:Polypropylène:	PPA 12	: 23.0	: 17,3
	: 8 b	:Polyéthylène :	PPA 12	: 27.0	: 18,5
	: 8 c	:ABS	PPA 12	: 24.0	: 20,5

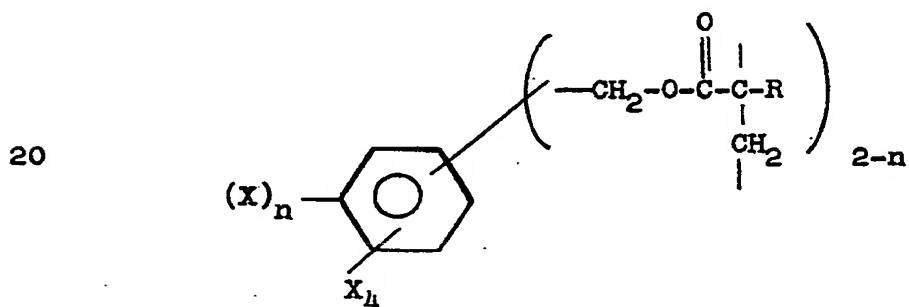
REVENDICATIONS

1. Polymères et copolymères à base d'acrylates et de méthacrylates de formule structurale (1)



dans laquelle $n = 0$ ou 1 et X désigne de préférence le brome ou éventuellement le chlore et R est l'hydrogène ou un groupe méthyle, renfermant des motifs de structure

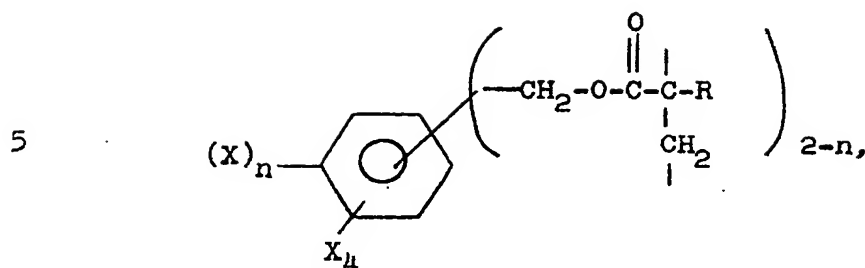
15



25 2. Procédé pour l'obtention de polymères et de copolymères selon la revendication 1 mettant en oeuvre des techniques de polymérisation radicalaire de composés éthyléniquement insaturés, caractérisé en ce que des monomères de formule 1 sont polymérisés éventuellement avec d'autres monomères éthyléniquement insaturés.

30 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les monomères de formule (1) sont produits juste avant la polymérisation à partir des sels alcalins de l'acide acrylique ou méthacrylique et de chlorure de pentabromobenzyle ou de dichlorure de tétrabromoxylylène.

35 4. Utilisation des polymères et des copolymères à base d'esters de pentabromobenzyle ou de diesters de tétrabromoxylylène selon la revendication 1, renfermant des motifs structuraux de formule



10 en tant qu'agents ignifugeants pour matières plastiques ou comme matières plastiques ignifugées.

5. Utilisation selon revendication 4, caractérisée en ce que l'agent ignifugeant contient du chlore et/ou de préférence du brome à raison de 35 à 85 % en poids, de préférence à raison de 45 à 75 % en poids.

15 6. Utilisation selon revendication 4, caractérisée en ce que l'agent ignifugeant est incorporé aux matières thermoplastiques à raison de 5 à 20 % en poids, avantageusement de 7 à 12 % en poids.

20 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisée en ce que l'agent ignifugeant possède un degré de polymérisation élevé et que son point de fusion se situe au-dessus de 150°C, de préférence au-dessus de 200°C.

25 8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée en ce qu'on ajoute les agents ignifugeants individuels à la matière plastique, soit après, soit déjà pendant la polymérisation ou la polycondensation.

30 9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisée en ce qu'on ajoute à la matière plastique des corps à effet synergique comme les composés d'antimoine ou de bore, à raison de 2 à 12 % en poids, avantageusement de 4 à 7 % en poids.

35 10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, caractérisée en ce que les matières synthétiques à protéger contre le feu sont de préférence constituées par des polyesters, des résines ABS, des polycarbonates, des polyacétals ou des polyuréthannes.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 10, caractérisée en ce qu'on utilise les agents ignifugeants également dans des matières plastiques chargées ou renforcées, auquel cas les ignifugeants peuvent être ajoutés en même temps que

les matières de charge ou également séparément.

12. Matières à mouler à base de polyester, notamment d'alkyltéréphtalate, caractérisée en ce qu'elle contient 5 à 20 % en poids d'un polymère selon la revendication 1.

5 13. Matière à mouler selon la revendication 12, caractérisée en ce que le polyester est un polytéréphtalate de butyle.

14. Matière à mouler selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisée en ce que le polymère selon la revendication 1 est le bis-acrylate de tétra-(bromo, chloro)-xylylène avec les
10 groupes méthylène-acrylate en ortho-; méta ou para.

15. Matière à mouler selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée en ce que le bis-acrylate ou méthacrylate de tétra-(bromo, chloro) xylylène contient 3 à 4 atomes de brome et 0 à 1 atome de chlore.